

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. Januar 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/03824 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 13/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE00/02163**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Juli 2000 (06.07.2000)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
199 31 204.4 7. Juli 1999 (07.07.1999) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL UND CHEMIE [DE/DE];** Überseering 40, D-22297 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BOHNEN, Frank,**

**Michael [DE/DE];** Gorch-Fock-Strasse 7, D-25541 Brunsbüttel (DE). **SIEPEN, Katja [DE/DE];** Kantstrasse 13, D-25541 Brunsbüttel (DE). **REITZ, Karen [DE/DE];** Hauptstrasse 25a, D-25715 Dingen (DE). **HURLBURT, Paul, K. [US/US];** 16408 Jadestone Drive, Leander, TX (US).

(74) Anwalt: **SCHUPFNER, Georg, U.;** Müller. Schupfner & Gauger, Parkstrasse 1, D-21244 Buchholz (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): **CA, JP, US.**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



**WO 01/03824 A1**

(54) Title: **METHOD FOR PRODUCING METAL OXIDES DISPERSIBLES IN ORGANIC SOLVENTS**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON IN ORGANISCHEN LÖSUNGSMITTELN DISPERGIERBAREN METALLOXIDEN**

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of metal oxides or metal aquo oxides, especially alumina hydrates, dispersibles in organic solvents and to metal oxides or metal aquo oxides produced according to said method and modified with organic sulphonic acid.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln dispergierbaren Metalloxiden bzw. Metallaquoxiden, insbesondere Tonerdehydraten, und nach diesem Verfahren herstellbare mit organischen Sulfonsäuren modifizierte Metalloxide bzw. Metallaquoxide.

•

•

•

•

## Verfahren zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln dispergierbaren Metalloxiden

5 Gegenstand der Erfindung sind ein Verfahren zur Herstellung von in organischen Lösungsmitteln dispergierbaren Metalloxiden bzw. Metallaquoxiden und nach diesem Verfahren herstellbare mit organischen Sulfonsäuren modifizierte Metalloxide bzw. Metallaquoxide.

10 Aus der WO 95/12547 bzw. dem Deutschen Patent DE 43 37 643-C1 ist ein Verfahren zur Herstellung in Wasser dispergierbarer nanokristalliner Tonerdehydrate in Böhmit- bzw. Pseudoböhmitform bekannt. In Wasser dispergierbare Tonerdehydrate sind nach diesem Verfahren durch Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden bei 30 bis 110 °C und Zugabe einer Säure (monovalente anorganische oder organische Säuren sowie deren Anhydride) sowie nachfolgende hydrothermale Alterung zugänglich.  
15 Diese Dispersionen eignen sich z. B. zur Beschichtung von Werkstoffen wie Glas, Metall oder Kunststoffen sowie für die Herstellung von Katalysatorträgern mit hoher Festigkeit, phasenreiner Mischoxide oder nach Überführung in die  $\alpha$ -Form für die Herstellung von Hochleistungsschleifmitteln. Als Nachteil für bestimmte Anwendungen wie beispielsweise wetterfeste Beschichtungen im Außenbereich wirkt sich  
20 die Wasserdispergierbarkeit der nicht in organischen Lösungsmittel dispergierbaren Tonerdehydrate aus. Für bestimmte Anwendungen sind Tonerden interessant, die in organischen Lösungsmitteln, jedoch nicht in Wasser dispergierbar sind.

25 Die nach einigen der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellten Tonerden sind in verdünnten Säuren und Wasser sowie teilweise in kurzkettigen Alkoholen wie Methanol und Ethanol dispergierbar, nicht jedoch in organischen nicht-protischen Lösungsmitteln.

30 Kolloidale Tonerdedispersionen in organischen Lösungsmitteln sind z.B. in der DE 41 16 522-C2 sowie von R. Naß und H. Schmidt ("Formation and properties of chelated aluminiumalkoxides" in H. Hausner, G. Messing, S. Hirano (Hrsg.) "Ceramic Powder processing", Deutsche Keramische Gesellschaft, Köln, 1969) beschrieben. Dort ist beschrieben, daß Tonerdehydrate, die durch Hydrolyse von Aluminiumalkoxiden in einem organischen Lösungsmittel und in Gegenwart einer  $\beta$ -Diketon-  
35 Verbindung hergestellt sind, in dem Lösungsmittel kolloidal vorliegen können. Allerdings sind die dort beschriebenen kolloidalen Lösungen nur in hoher Verdünnung in dem organischen Lösungsmitteln (meta-) stabil. Daß tatsächlich kolloidale Lö-

sungen vorliegen ist experimentell nur für Isopropanol als Lösungsmittel nachgewiesen. Versuche haben gezeigt, daß nach dem Entfernen des Lösungsmittels, die nach diesem Verfahren hergestellten kolloidalen Partikel nicht mehr redispergiert werden können.

5

Aus der AU 200149 ist ein Verfahren zur Herstellung unterschiedlicher anorganischen Oxide und Hydroxide, die in Mineralölen dispergierbar sind, bekannt. Hierzu werden anorganische Oxide bzw. Hydroxide in Gegenwart eines Mineralöls als Trägerflüssigkeit und eines Tensides in einer Kugelmühle einem Mahlprozeß ausgesetzt. Als Tenside werden unter anderem organische Sulfonsäuren genannt. Die Tenside werden der Zusammensetzung zu 0,5 bis 3,0 Gew.% zugesetzt.

10

15

20

In der US 3,018,172 ist ein Verfahren zur Herstellung von in apolaren höhermolekularen organischen Lösungsmitteln wie Mineralölen dispergierbaren Aluminiumhydroxiden beschrieben. Nach diesem Verfahren werden in einem flüchtigen organischen Lösungsmittel eingebrachte Aluminiumalkoxide zur Hydrolyse mit einer organischen Sulfonsäure, wie z.B. Postdodecylbenzolsulfonsäure, in einer viskosen organischen Trägerflüssigkeit zusammengebracht. Das flüchtige organische Lösungsmittel wird nach der Hydrolyse entfernt und es verbleibt ein in der viskosen organischen Trägerflüssigkeit, wie Xylol, dispergiertes Aluminiumhydroxid.

25

Ein ähnliches Verfahren beschreibt die US 3,867,296. Hier werden Tonerdehydrate in einem flüchtigen organischen Medium mit einer höher-molekularen organischen Sulfonsäure in einer viskosen organischen Trägerflüssigkeit versetzt.

30

Die US 4,076,638 und US 4,123,231 beschreiben Varianten dieses Verfahrens. Nach der US 4,076,638 wird parallel eine Carbonsäure eingesetzt und auf die viskose organische Trägerflüssigkeit verzichtet. Nach der US 4,123,231 wird neben der organischen Sulfonsäure eine wäßrige Mineralsäure eingesetzt.

35

Den in den oben bezeichneten U.S.-Patenten beschriebenen Verfahren ist gemeinsam, daß erhebliche Mengen an organischen Sulfonsäuren, bezogen auf die Menge an Tonerdehydrat, eingesetzt werden müssen. Weiterhin sind organische Lösungsmittel bei der Herstellung der dispergierbaren Tonerden erforderlich.

Gemäß der AU 200149 werden die mineralischen Oxide in hochviskosen Mineralölen mit hohen Feststoffgehalten aufgenommen und sodann in hoher Verdünnung

mit geringen Feststoffgehalten in Benzinen dispergiert. Echte kolloidale Lösungen liegen jedoch nicht vor.

Die nach den oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Produkte lassen sich nach Trocknung in organischen Lösungsmittel nicht mehr dispergieren. Aufgabe der Erfindung ist es, dispergierbare Metalloxide / Metallaquoxide bzw. ein Verfahren zur Herstellung derselben bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und z.B. auf den Einsatz organischen Lösungsmittel bei der Herstellung verzichtet. Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand der Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Metalloxiden bzw. Metallaquoxiden, insbesondere Tonerdehydraten, die in aprotischen oder protischen organischen Lösungsmitteln dispergierbar sind. Diese sind erhältlich als Umsetzungsprodukte:

(A) eines oder mehrerer Metalloxide / Metallaquoxide mit einer Kristallitgröße von 4 bis 100 nm, vorzugsweise 6 bis 20 nm, bestimmt mittels Röntgenbeugung am 021 Reflex, und einer Partikelgröße von kleiner 1000 nm, vorzugsweise 5 bis 500 nm, besonders bevorzugt 20 bis 100 nm - bestimmt mit Hilfe der Photokorrelationsspektroskopie (PCS), z.B. während des Herstellungsprozesses in Dispersion vor der Trocknung -

(B) mit einer oder mehreren organischen Sulfonsäuren, wobei

(i) soweit die Umsetzung in Gegenwart eines weitgehend wäßrigen Mediums oder in Abwesenheit eines Verdünnungsmittels erfolgt, die organische Sulfonsäure eine Mono-, Di- oder Tri- Alkyl-Benzolsulfonsäure ist, worin der / die Alkylreste C1- bis C6-, vorzugsweise C1- bis C4-, Alkylreste sind, bevorzugt sind Mono-C1-alkyl-benzolsulfonsäuren oder Mono-C3-alkyl-benzolsulfonsäuren, oder

(ii) soweit die Umsetzung in Gegenwart eines organischen aprotischen oder organischen protischen Lösungsmittels erfolgt: die organische Sulfonsäure zumindest 14, vorzugsweise zumindest 16, Kohlenstoffatome aufweist und zumindest einen aromatischen Ring aufweist,

wobei die Komponenten (A), berechnet als Metalloxid, und (B) in einem Gewichtsverhältnis von 98 : 2 bis 70 : 30, vorzugsweise 95 : 5 bis 80 : 20 eingesetzt werden.

Als protisches organisches Lösungsmittel gemäß (ii) sind z.B. Alkohole, vorzugsweise C2- bis C4- Alkohole, geeignet, als aprotisches Lösungsmittel gemäß (ii) z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol.

Soweit die Umsetzung in Gegenwart eines weitgehend wäßrigen Mediums erfolgt, ist die organische Sulfonsäure vorzugsweise im weitgehend wäßrigen Medium löslich.

5 Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die erfindungsgemäß als Dispergiermedium eingesetzten Lösungsmittel sind:

- (I) nicht-protische, polare, organische Lösungsmittel ;
- 10 (II) protische, polare organische Lösungsmittel mit zumindest 2 Kohlenstoff-Atomen oder
- (III) apolare organische Lösungsmittel .

15 Geeignete nicht-protische, polare, organische Lösungsmittel (I) sind Ketone, Ether und Ester wie Aceton, Tetrahydrofuran (THF), Methylethylketon, Polyolester und 1,6-Hexandioldiacrylat aber auch Dimethylsulfoxid (DMSO).

20 Geeignete protische, polare, organische, ggf. höhermolekulare, Lösungsmittel (II) mit zumindest 2 Kohlenstoff-Atomen sind Lösungsmittel wie Alkohole, Polyether (mit zumindest einer freien Hydroxygruppe), Hydroxyalkylester und Hydroxyalkylketone oder auch Carbonsäuren. Exemplarisch für die Alkohole seien genannt z.B. Ethylenglycol, C2- bis C8- Mono- oder Dihydroxyalkohole wie Propanole, Butanole, Pentanole und Hexanole.

25 Geeignete apolare organische Lösungsmittel (III) sind Lösungsmittel wie Toluol und Chlorbenzol.

30 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen dispergierbaren Metalloxide bzw. Metallaquoxide sind Pulver, die mit einem Feststoffgehalt von bis zu 35 Gew.% in den oben bezeichneten Lösungsmitteln dispergiert werden können. Die Partikelgröße der dispergierten Tonerdehydrate beträgt vorzugsweise von 20 bis 1000 nm, bestimmt mit Hilfe der Photokorrelationsspektroskopie (PCS).

35 Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die Metalloxide bzw. Metallaquoxide, insbesondere amorphe bzw. nanokristalline Tonerdehydrate, der Kristallitgröße bis 100 nm (gemessen am 021-Reflex), die eine Korngröße zwischen 0,2 µm und 90 µm (bei einer Partikelgröße von 20 bis 1000 nm in Dispersion) aufweisen, mit 0,2 bis 2g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat je g Tonerde bzw. Metalloxid oder Metallaquoxide, jeweils berechnet als Metalloxid, bei Temperaturen

zwischen 0 und 140°C zwischen 30 und 180 min gerührt und durch Sprühtrocknung, Gefriertrocknung, Trocknung in überkritischen Lösungsmitteln, Filtration oder Trommeltrocknung getrocknet. Das so erhaltene Pulver hat nur noch eine geringe Wasserdispergierbarkeit (< 30 Gew.%) und zeichnet sich durch besonders enge Korngrößenverteilung aus. Das Pulver ist in den oben ausgewiesenen organischen Lösungsmitteln mit Partikelgrößen von 10 bis 1000 nm, vorzugsweise 10 bis 500 nm (gemessen jeweils in Dispersion), gut dispergierbar.

Dabei werden zum Teil transluzente Dispersionen erhalten, die transparente Beschichtungen z.B. auf Folien oder Glas und ähnlichen Flächen liefern. Durch die Dispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln eignen sich solcherart modifizierte Tonerden zur Einarbeitung in verschiedene nicht-wasserlösliche Polymere oder Lacke/Farben.

Die so erhaltenen Dispersionen sind größtenteils opak und zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Sedimentations- und Zentrifugationsstabilität aus, d.h. es handelt sich um echte kolloidale Dispersionen. Eine weitere Besonderheit stellt die Redispergierbarkeit, insbesondere nach Trocknung, in organischen Lösungsmitteln dar sowie die Möglichkeit, stabile Dispersionen mit hohen Feststoffgehalten (> 20 Gew.-%) herzustellen. Überraschend sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Metalloxide / Metalloxidhydrate auch nach Trocknung und ggf. Konfektionierung und/oder Lagerung in den Dispergiemedien (I) bis (III) dispergierbar.

Im Gegensatz zu Dispersionen von Tonerdehydraten im wässrigen System steigt die Viskosität nur zu Beginn wenig an, bleibt jedoch nach einem Tag konstant (Fig. 1/1). Auch nach mehreren Wochen findet keine Sedimentation statt. Durch diese Eigenschaften ist das erfindungsgemäße mit p-Toluolsulfonsäure modifizierte Tonerdehydrat besonders gut zu verarbeiten und hervorragend geeignet zur Herstellung von transparenten Beschichtungen sowie zur Einarbeitung als Füllstoff in hydrophoben Materialien wie PVC oder auf organischen Lösungsmitteln basierende Lacke bzw. Farben.

#### Dispergiervorschrift:

In einem Becherglas wurden 18 g Lösungsmittel vorgelegt und unter heftigem Rühren 2 g modifiziertes Tonerdehydrat portionsweise binnen 1 bis 5 min in den Rührwirbel dosiert und nochmals 10 min gerührt. Es resultierte eine Dispersion mit 10

Gew.% Feststoffgehalt. Bei gut dispergierbaren Produkten tritt keinerlei Sedimentation auf. Die Dispergierbarkeit wurde durch Zentrifugieren einer Dispersion bei 2000 U/min (10 min) und Trocknen (bei 120°C) und Auswiegen des Niederschlags bestimmt.

Dispergierbare Metalloxide / Metallaquoxide im Sinne der Erfindung sind insbesondere solche, die sich nach dem in dieser Vorschrift beschriebenen Verfahren zu  $\geq 95$  Gew.% bzw.  $\geq 98$  Gew. in dispergiertem Zustand verbleiben.

#### Beispiel 1

20 g wasserdispergierbares, nanokristallines (Kristallitgröße gemessen am 120-Reflex: 8-12 nm) Tonerdehydrat (CONDEA-Produkt Disperal® S) entsprechend 14,4 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden in einer Lösung von 4 g p-Toluolsulfonsäure in 180 g demineralisiertem Wasser dispergiert und 30 min lang unter Rühren auf 90°C erhitzt. Dabei stellte sich ein pH-Wert von 1,5 ein. Die Dispersion dickte etwas ein. Nach Abkühlen wurde die Dispersion sprühgetrocknet (Inlet-Temperatur 240-270°C, Outlet-Temperatur  $< 110^\circ\text{C}$ ). Man erhielt ein weißes geruchloses Pulver mit aus Tabelle 2 ersichtlichen Eigenschaften. Die Dispergierbarkeit des erhaltenen Pulvers ist in Tabelle 1 und 4 dargestellt.

#### Beispiel 2: (pts-modifiziertes Silica-Alumina)

Ansatz: 180 g demin. Wasser  
4 g p-Toluolsulfonsäure  
20 g Siral® 30 D

In einer Lösung von 4 g p-Toluolsulfonsäure in 180 g demineralisiertem Wasser wurde eine Dispersion von 20 g Siral® 30D hergestellt. Es entstand eine gelbliche solartige Dispersion. Diese wurde sprühgetrocknet. Der C-Wert nach dem Trocknen beträgt 8,61 %. Das Pulver ist redispergierbar (99%) in Wasser und Ethanol und nach Lösungsmittelaustausch auch in Hexanol und Ethylenglycol.

#### Beispiel 3

4 g Postdodecylbenzolsulfonsäure (Marlon AS-3) wurden in 180 g Toluol gelöst und 20 g Disperal S zugegeben. Die Mischung wurde 30 min lang bei 80°C gerührt. Es entstand ein leicht gelbliches Sol mit ca. 10 % Feststoffanteil, das Aluminiumoxid-Partikel mit einer Partikelgröße um 195 nm (gemessen mit Photonenkorrelationspektroskopie, PCS) enthält. Das Sol war zu 97,3 % zentrifugierstabil (10 min bei 2000 upm). Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°C / 77 mbar wurde ein gelb-

liches kristallartiges Pulver erhalten, das in Toluol, in Tetrahydrofuran (THF), in Butanol, in Methyltertiärbutylether (MTBE) und in Trichlormethan redispergiert werden kann. In Chlorbenzol kann man eine transluzente Dispersion erhalten, die jedoch nicht zentrifugierstabil ist. Das Pulver ist zu 100 % hydrophob, d.h. die Dispergierbarkeit in Wasser ist durch die Umsetzung mit Marlon AS-3 auf 0 % reduziert. Die Organosole zeichnen sich durch ihre Langzeitstabilität gegenüber Agglomeration aus. Eine Zunahme der Viskosität nach mehreren Tagen wurde nicht beobachtet. Die Dispergierbarkeit des Pulvers ist in Tabelle 3 dargestellt.

10

15

20

25

30

35

**Tab. 1**  
**Dispergierbarkeit in verschiedenen**  
**organischen Lösungsmitteln**

L	D	P [nm]	T [%]	B	Z [%]
Aceton	Ja (opak)	80	60.6 %	bei 20% FESG thixo- trop	94.2 %
Ethanol	Ja	100	84.5 %	-	99.0 %
i-Propanol	ja , eingeschränkt	-			n.b.
n-Butanol	ja (opak)	97			99,5 %
Hexanol	Ja	335	65.8 %	thixotrop	84.6 %
Ethylen-glycol	ja (opak)				
THF	ja (opak)	121			96,5 %
DMSO	ja (opak)	104			95,0 %
Chlorbenzol	LSMA* (20% FSTG)	400		niedrige Vis- kosität	99,5 %
Dichlor-methan	Nein	-			-
Toluol	LSMA	n.m.		geliert,	n.b.
1,6-Hexan-diol- diacrylat	LSMA	-		polymerisiert im UV	n.b.

Legende Tab. 1:

L = Lösungsmittel

D = Dispergierbarkeit bis 10 Gew.%  
Feststoffgehalt

P = Partikelgröße in nm

T = Transmission bei 0,1% Feststoffge-  
halt

B = Bemerkungen

Z = Zentrifugierstabilität 2000  
upm/10 min

LSMA= durch Lösungsmittelaustausch

FESG = Feststoffgehalt

n.m. = PCS nicht möglich

\* zunächst in Aceton dispergiert, dann gleiche Menge Lösungsmittel (hier: Chlorbenzol) zugegeben und das Aceton durch Rühren unter Erwärmen auf 40°C vertrieben.

**Tab. 2**  
**Physikalische Kenndaten des Pulvers**

		9,1 Gew.% <i>ptsa</i>	16,8 Gew.% <i>ptsa</i>
Spezifische Oberfläche (BET) (3 h bei 250°C aktiviert)	[m <sup>2</sup> /g]	-	135
Porenvolumen (0-1000 nm Porendurchmesser)	[cm <sup>3</sup> /g]	-	0.23
mittlerer Porenradius	[nm]	-	3.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	[%]	-	66
C-Gehalt	[%]	3.8	6.5
Partikelgröße (dynamische Laserstreuung)		d <sub>10</sub> : 0.7 d <sub>50</sub> : 2.2 d <sub>90</sub> : 8.6	d <sub>10</sub> : 0.3 d <sub>50</sub> : 1.2 d <sub>90</sub> : 8.5

**Tab. 3**  
**Dispergierbarkeit von Disperal® S/Marlon AS-3**  
**in verschiedenen Lösungsmitteln**

Lösungsmittel	Dispergierbarkeit %	Partikelgröße (PCS) nm	Transmission %
Toluol	95.5	166	63.7
THF	99.0	113	32.3
Butanol	99.0	130	44.5
MTBE	85	-	6.8
Trichlormethan	98.5	64	42.3

**Tab. 4**  
**Dispergierbarkeit von Disperal® PTSA in**  
**Lösungsmittel - Gemischen (10 Gew.% Feststoff)**

Lösungsmittel	Verhältnis	Partikelgröße (PCS) nm	Zentrifugierstabilität, (2000 U/min / 10 min) %
CHCl <sub>3</sub> : MeOH	90 : 10	90	98
CHCl <sub>3</sub> : MeOH	70 : 30	70	97
CHCl <sub>3</sub> : MeOH	50 : 50	80	97,5
CHCl <sub>3</sub> : MeOH	30 : 70	107	97,5
CHCl <sub>3</sub> : MeOH	10 : 90	70	98,5
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : MeOH	90 : 10	97	98
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : MeOH	70 : 30	109	96
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : MeOH	50 : 50	103	96,3
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : MeOH	30 : 70	97	98,5
CHCl <sub>3</sub> : Aceton	70 : 30	148	84
CHCl <sub>3</sub> : Aceton	50 : 50	52	97,5

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von modifizierten in organischen Lösungsmitteln dispergierbaren Metalloxiden bzw. Metallaquoxiden durch Umsetzung

(A) eines oder mehrerer Metalloxide bzw. Metallaquoxide mit einer Kristallitgröße von 4 bis 100 nm, bestimmt mittels Röntgenbeugung am 021 Reflex, und einer Partikelgröße von kleiner 1000 nm mit

(B) einer oder mehreren organischen Sulfonsäuren, wobei

(i) die organische Sulfonsäure eine Mono-, Di- oder Tri- alkylbenzolsulfonsäure ist, worin der/die Alkylreste C1- bis C6- Alkylreste sind, soweit die Umsetzung in Gegenwart eines weitgehend wäßrigen Mediums oder in Abwesenheit eines Verdünnungs- / Lösungsmittels erfolgt, oder

(ii) die organische Sulfonsäure zumindest 14 Kohlenstoffatome aufweist und zumindest einen aromatischen Ring aufweist, soweit die Umsetzung in Gegenwart eines organischen aprotischen oder protischen Lösungsmittels erfolgt,

wobei die Komponente (A), berechnet als Metalloxid, und die Komponente (B) in einem Gewichtsverhältnis von 98 : 2 bis 70 : 30, vorzugsweise 95 : 5 bis 80 : 20 eingesetzt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metalloxide bzw. Metallaquoxide Metalloxide bzw. Metallaquoxide enthaltend Aluminium, vorzugsweise Tonerden, Tonerdehydrate, insbesondere böhmische oder pseudoböhmische Tonerden, Aluminiumsilikat bzw. Si/Al- Mischoxide, eingesetzt werden.

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Sulfonsäure Toluolsulfonsäure vorzugsweise p-Toluolsulfonsäure ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Sulfonsäure eine organische Verbindung des Typs  $R-SO_3H$  ist, worin R ein alkylsubstituierter aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 24 Kohlenstoffatomen ist.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide bzw. Metallaquoxide und die organische Sulfonsäure bei einer Temperatur von 0 bis 140 °C, vorzugsweise bei 0 bis kleiner 90 °C, in Kontakt gebracht werden.

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide bzw. Metallaquoxide mit der organischen Sulfonsäure für 30 s bis 7 Tage, vorzugsweise 30 bis 90 min, und vorzugsweise unter Rühren in Kontakt gebracht werden.

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide durch Sprühtrocknung, Gefriertrocknung, Mikrowellentrocknung, Trocknung in überkritischen Lösungsmitteln, Filtration, Kontakttrocknung oder Trommeltrocknung getrocknet werden.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die modifizierten Metalloxide / Metallaquoxide in organischen Lösungsmitteln Dispersionen mit Feststoffgehalten von 10 bis 35 Gew.%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.%, dispergierbar sind.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Tonderdehydrat durch Extrusion, Tablettierung oder Kugeltropfverfahren zu Formkörpern, verarbeitet wird.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxide bzw. Metallaquoxide in einem organische Lösungsmittel aufgenommen werden und dieses Lösungsmittel gegen ein zweites Lösungsmittel ausgetauscht wird.

11. Sulfonsäure-modifizierte Metalloxide bzw. Metallaquoxide herstellbar gemäß einem der vorhergehenden Verfahren

12. Metalloxid - bzw. Metallaquoxid- Dispersion enthaltend die sulfonsäure-modifizierten Metalloxide / Metallaquoxide gemäß Anspruch 11 und als Dispergiermedium

- (I) nicht-protische, polare, organische Lösungsmittel ;
- (II) protische, polare organische Lösungsmittel mit zumindest 2 Kohlenstoff-Atomen oder
- (III) apolare organische Lösungsmittel.

13. Metalloxid - bzw. Metallaquoxid- Dispersion gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion einen Zusatz zumindest eines organischen Viskositätsstellmittels, vorzugsweise einer polymeren / oligomeren Verbindung, wie Cellulose, ein Cellulose-Derivat, ein Polyacrylat oder einem Polyvinylalkohol, enthält.

14. Verfahren zur Herstellung einer Metalloxid - bzw. Metallaquoxid- Dispersion gemäß Anspruch 12, durch Dispergieren eines dispergiermittelfreien / lösungsmittelfreien pulverförmigen sulfonsäure-modifizierten Metalloxides bzw. Metallaquoxides hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 unter Einsatz eines Dispergiermedium gemäß Anspruch 12.

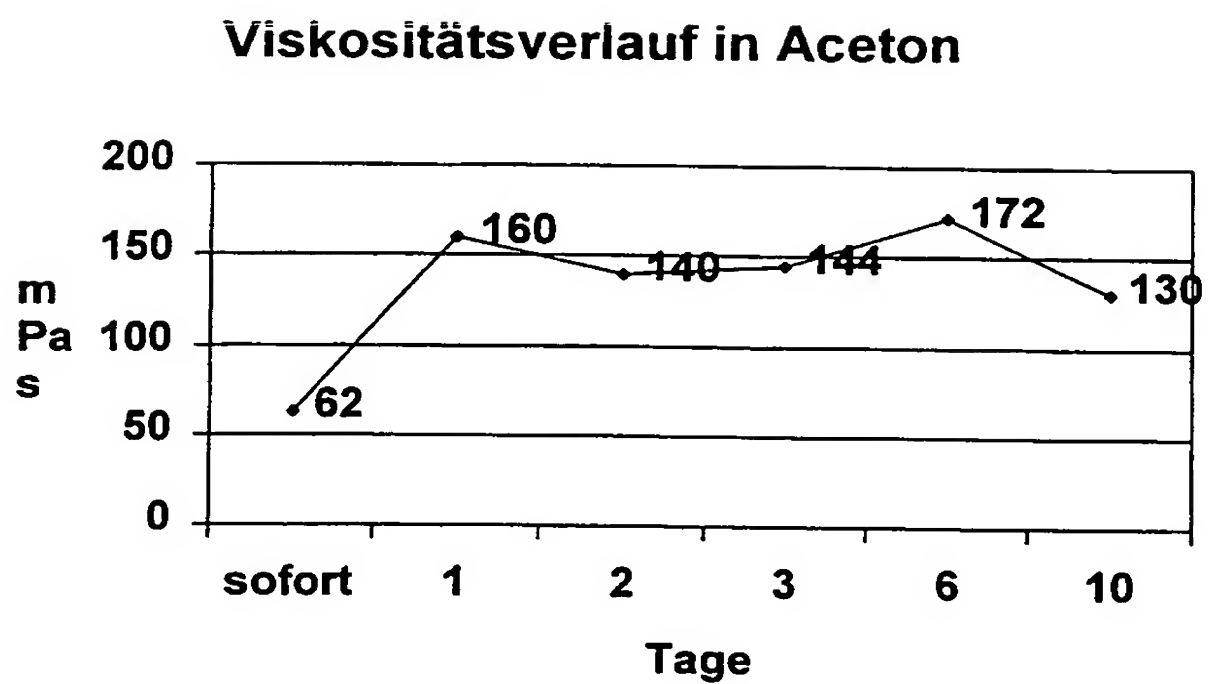
15. Verwendung der sulfonsäure-modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte Metalloxide / Metallaquoxide als Füllmaterial in Lösungsmittelbasierte Farben oder Lacken oder in nicht-wasserlösliche Kunststoffe eingebracht wird.

16. Verwendung der sulfonsäure-modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide gemäß Anspruch 11 zur Herstellung von Beschichtungen, vorzugsweise von transparenten Beschichtungen, auf Folien, Metallen/Metalloxiden, Glas, PVC und anderen Kunststoffen.

17. Verwendung der sulfonsäure-modifizierten Metalloxide bzw. Metallaquoxide gemäß Anspruch 11 zur Herstellung von Katalysatorträgern.



Fig. 1 / 1





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte l on Application No

PCT/DE 00/02163

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 076 638 A (REDMORE DEREK ET AL) 28 February 1978 (1978-02-28) cited in the application column 2, line 33 -column 3, line 26; examples 1-13	1,2,4-8, 11
X	US 4 123 231 A (GUTHRIE DAVID B ET AL) 31 October 1978 (1978-10-31) cited in the application column 1, line 23 -column 1, line 36; examples 1-5	1,2,4-8, 11
A	US 3 867 296 A (HUNT MACK W) 18 February 1975 (1975-02-18) cited in the application claim 1; examples 1-3	1-17
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 2000

Date of mailing of the international search report

02/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willsher, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/02163

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 736 491 A (ASAHI GLASS CO LTD)</p> <p>9 October 1996 (1996-10-09)</p> <p>example 5</p>	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int. or Application No

PCT/DE 00/02163

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4076638	A	28-02-1978	NONE	
US 4123231	A	31-10-1978	NONE	
US 3867296	A	18-02-1975	CA 980330 A	23-12-1975
			BE 836019 A	16-03-1976
			DE 2257342 A	20-09-1973
			FR 2173980 A	12-10-1973
			GB 1426092 A	25-02-1976
			JP 1213336 C	27-06-1984
			JP 48099081 A	15-12-1973
			JP 58037853 B	19-08-1983
EP 0736491	A	09-10-1996	DE 69600536 D	24-09-1998
			DE 69600536 T	22-04-1999
			JP 8333115 A	17-12-1996
			US 6093483 A	25-07-2000
			US 5928127 A	27-07-1999



•

•

•

•

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 B01J13/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 076 638 A (REDMORE DEREK ET AL) 28. Februar 1978 (1978-02-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 33 -Spalte 3, Zeile 26; Beispiele 1-13	1,2,4-8, 11
X	US 4 123 231 A (GUTHRIE DAVID B ET AL) 31. Oktober 1978 (1978-10-31) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 23 -Spalte 1, Zeile 36; Beispiele 1-5	1,2,4-8, 11
A	US 3 867 296 A (HUNT MACK W) 18. Februar 1975 (1975-02-18) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele 1-3	1-17

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Willsher, C

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 736 491 A (ASAHI GLASS CO LTD) 9. Oktober 1996 (1996-10-09) Beispiel 5 -----	1-17

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte onat enzeichen

PCT/DE 00/02163

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4076638	A	28-02-1978	KEINE		
US 4123231	A	31-10-1978	KEINE		
US 3867296	A	18-02-1975	CA	980330 A	23-12-1975
			BE	836019 A	16-03-1976
			DE	2257342 A	20-09-1973
			FR	2173980 A	12-10-1973
			GB	1426092 A	25-02-1976
			JP	1213336 C	27-06-1984
			JP	48099081 A	15-12-1973
			JP	58037853 B	19-08-1983
EP 0736491	A	09-10-1996	DE	69600536 D	24-09-1998
			DE	69600536 T	22-04-1999
			JP	8333115 A	17-12-1996
			US	6093483 A	25-07-2000
			US	5928127 A	27-07-1999



1  
1  
1

1  
1  
1